

# Fokus Analytik

Newsletter der Product Line Analytik

MÄRZ 2016

## Adiabatische Reaktionskalorimetrie

# Safety first!

Bei der Herstellung und Lagerung von Substanzen steht die Sicherheit immer an erster Stelle. Dies betrifft einerseits die thermische Stabilität der Stoffe selbst. Andererseits ist es ebenso wichtig zu wissen, wie sich Reaktionspartner während der Reaktion und insbesondere während einer Betriebsstörung verhalten. Hier kann es beispielsweise durch Ausfall der Kühlung, durch Rührerausfall oder durch eine Fehldosierung zu einem Wärmestau kommen, der die Reaktion durchgehen lässt.

Im adiabatischen Kalorimeter können großtechnische Reaktionen auf ungefährliche Art und Weise in einer kleinen Reaktionszelle mit wenig Probenmaterial simuliert werden (s. Abb. 1). Adiabatisch bedeutet hierbei, dass ein thermodynamischer Prozess in einem Druckbehälter ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung abläuft. Dies wird durch eine Reaktionszelle gewährleistet, deren Innentemperatur über eine Begleitheizung nachgeführt

wird. Im Sicherheitstechnischen Prüfzentrum der Analytik von Evonik werden zwei gleichwertige Kalorimeter vom Typ VSP2 (der Firma Fauske) und Phitec II (der Firma HEL) verwendet.

Die genannten Fragestellungen können durch unterschiedliche Versuchsmodi beantwortet werden. Zum einen werden chemische Reaktionen im adiabaten Modus verfolgt. Dabei gibt man die Reaktionspartner zusammen und beobachtet den

Verlauf der exothermen Reaktion (s. Abb. 2 und 3). Zum anderen kann die Prüfung der thermischen Stabilität von Substanzen im sogenannten „Heat-Wait-Search“-Test unter stufenweiser Erhöhung der Temperatur (typischerweise 5K-Schritte) untersucht werden. Nach jedem Aufheizschritt wird dabei geprüft, ob eine thermische Reaktion anspringt. Auch können spezielle Tests zur Auslegung von Notentlastungseinrichtungen durchgeführt werden. ►►

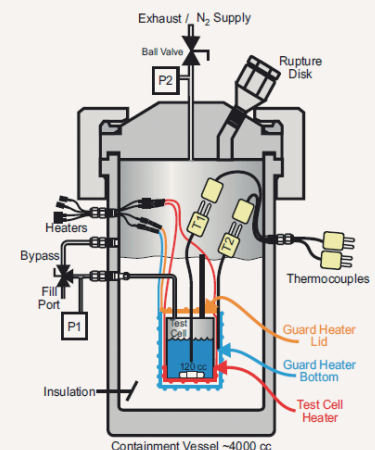
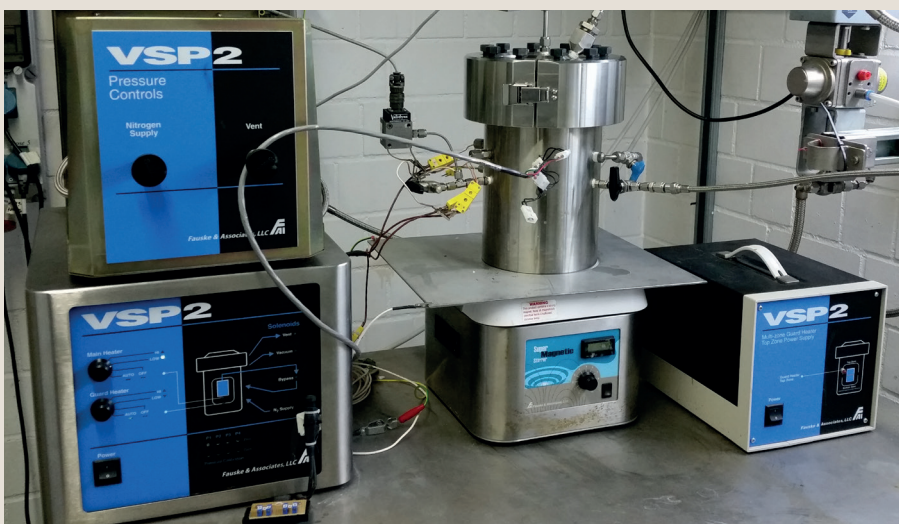


Abbildung 1: VSP2-Kalorimeter der Firma Fauske (links), schematische Darstellung (rechts): die Testzelle ist in einem Heizersystem eingebaut. Das System aus Testzelle und Begleitheizung ist wiederum thermisch isoliert in einem Druckbehälter eingebaut, der im Fall eines Druckaufbaus eine automatische Druckkompensation gewährleistet, um ein Bersten der Testzelle (nahezu immer) zu verhindern.

►► Durch diese Untersuchungen von exothermen Prozessen im adiabatischen Kalorimeter können aus dem gemessenen Temperatur-Zeit- und Druck-Zeit-Verlauf (s. Abb. 2 und 3) unterschiedliche sicherheitstechnische Kenngrößen berechnet werden: die Wärmeproduktionsleistung, die Druckanstiegsgeschwindigkeit und – im Falle einer Spaltgasbildung – die Bildungsgeschwindigkeit (s. Abb. 4).

**Auslegung der Notentlastungseinrichtung**  
Über Modelle nach Arrhenius, Frank-Kamenetzki oder Fourier werden weitere wichtige Parameter wie AZT24 und Texo berechnet, die in der TRAS 410 (Technische Regel Anlagensicherheit) zur Beurteilung der Verfahrenssicherheit herangezogen werden. In bestimmten Fällen ist die Absicherung eines Reaktors oder Anlagenteils mit einer Notentlastungsein-

richtung (Berstscheibe, Sicherheitsventil) für ein Worst-Case-Szenario erforderlich.

Die Dimensionierung der Notentlastungseinrichtung wird auf Basis von kinetischen Parametern (Temperaturanstiegs- und Druckanstiegsgeschwindigkeit) berechnet. Diese ergeben sich aus Versuchen im adiabatischen Kalorimeter unter Simulation des zu betrachtenden Entlastungsdrucks. Die Berechnungen werden nach der US-DIERS-Methode (DIERS: Design Institute of Emergency Relief Systems) durch Process-Safety-Experten von Evonik durchgeführt, die auch die geeignete Notentlastungseinrichtung empfehlen.

**Vielfältige Versuchsmöglichkeiten**

Ein Vorteil der bei der Analytik von Evonik zur Verfügung stehenden Kalorimeter ist die relativ niedrige erforderliche Probenmenge von etwa 80 ml. Dabei können während eines laufenden Versuchs weitere Edukte (auch gegen Druck) zu den vorgelegten Substanzen dosiert werden, wie beispielsweise Starter für Polymerisationsreaktionen oder auch Stopperlösungen.

Durch die sehr variable Geräteausrüstung können vielfältige Fragestellungen zu verschiedenen Reaktionen sowie zur thermischen Stabilität von Stoffen untersucht werden. Ein hohes Qualitätsniveau aller Untersuchungen ist dabei selbstverständlich. Auf Basis ihrer umfassenden Erfahrung werden unsere Spezialisten auch Antworten auf Ihre Fragestellungen liefern.

**Gerne erstellen wir Ihnen für Ihre speziellen Fragen ein individuelles Angebot. Bitte sprechen Sie uns an!**

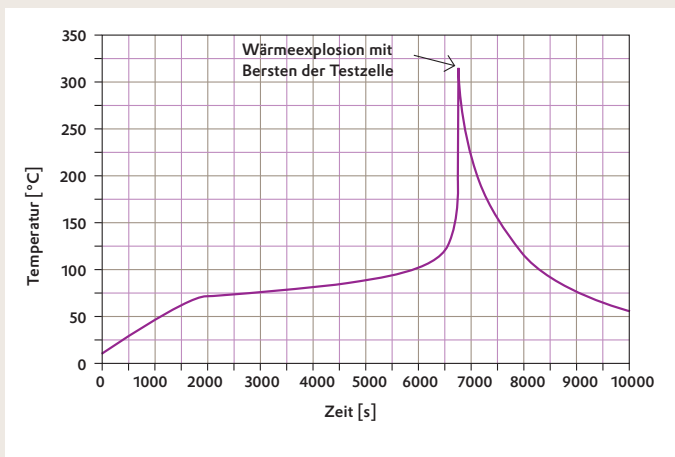


Abbildung 2: Temperatur-Zeit-Verlauf einer chemischen Reaktion: Eine Substanz wird auf eine Starttemperatur von 75 °C gebracht. Nach Zugabe des Reaktionspartners kommt es zu einer immer stärker werdenden exothermen Reaktion, die durchgeht und in eine Wärmeexplosion mit Bersten der Testzelle übergeht.

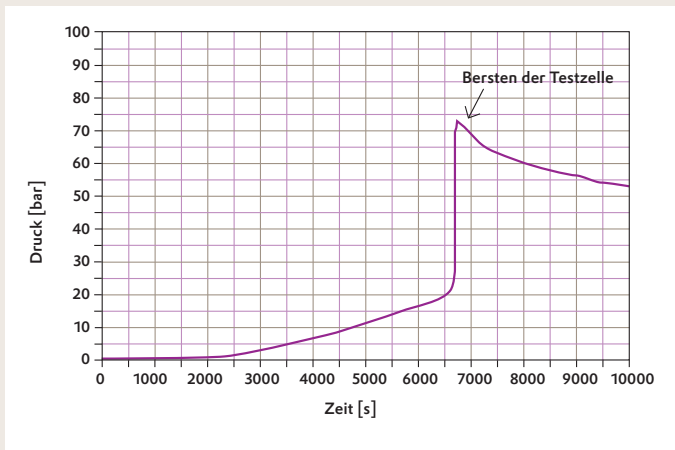


Abbildung 3: Druck-Zeit-Verlauf einer chemischen Reaktion: Die stark exotherme Reaktion führt zu einem explosiven Druckanstieg mit Bersten der Testzelle.

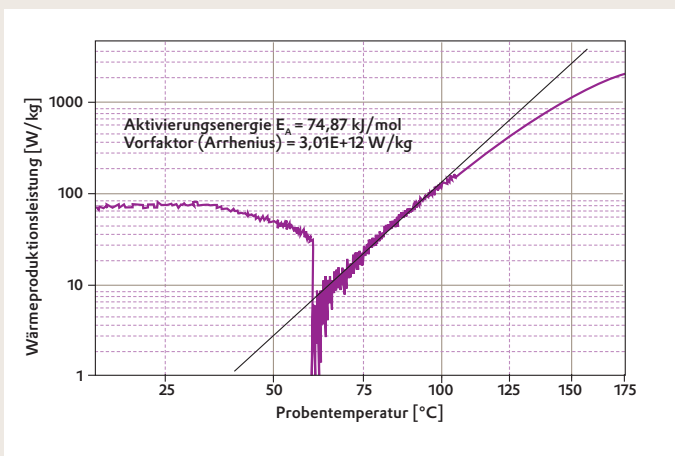


Abbildung 4: Wärmeproduktionsleistung (abgeleitet aus Temperatur-Zeit-Verlauf)

**Impressum**

**Evonik Technology & Infrastructure GmbH**  
Product Line Analytik

Standort Darmstadt  
Kirschenallee, 64293 Darmstadt

Standort Hanau  
Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau

Standort Marl  
Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl

www.evonik.de/analytik

Kontakt: [analytik@evonik.com](mailto:analytik@evonik.com)

Verantwortlicher: Dr. Matthias Janik

Bilder: Evonik

Stand der Information: März 2016